

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-293548

(P2002-293548A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002. 10. 9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース\*(参考)

C 0 3 B 8/02

C 0 3 B 8/02

J 4 G 0 1 4

D 4 G 0 6 2

C

20/00

20/00

C

C 0 3 C 3/089

C 0 3 C 3/089

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-103450(P2001-103450)

(22) 出願日 平成13年4月2日 (2001. 4. 2)

特許法第30条第1項適用申請有り 2000年10月11日 社  
団法人日本セラミックス協会開催の「第13回秋季シンポ  
ジウム」において文書をもって発表

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(71) 出願人 501132468

吉田 和昭

大分県大分市大字旦野原700番地 大分大  
学工学部応用化学課内

(72) 発明者 瀬川 浩代

大分県大分市大字旦野原700番地 大分大  
学工学部応用化学課内

(74) 代理人 100094053

弁理士 佐藤 隆久

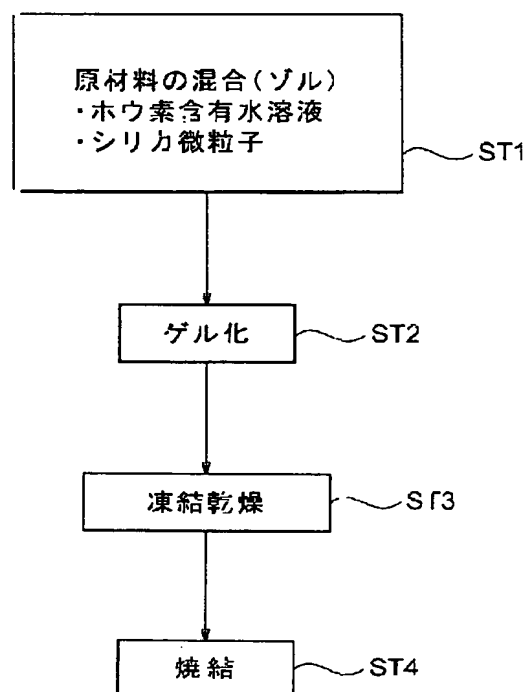
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカガラスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】高濃度かつ均一に $B_2O_3$ を含有したシリカガラスなどの製造方法において、透明で亀裂のないシリカガラスを安価に製造することが可能なシリカガラスの製造方法を提供する。

【解決手段】ホウ素含有水溶液とシリカ微粒子などを含む原材料を混合して、シリカ微粒子を分散したホウ素成分含有水溶液である混合溶液（ゾル溶液）を調製し（ST1）、この混合溶液に酸成分を添加するなどを行ってゲル化する（ST2）。次に、得られたゲル化物を凍結乾燥する（ST3）。次に、乾燥されたゲル化物を焼結して（ST4）、 $B_2O_3$ を含有するシリカガラスなどのシリカガラスを製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】原材料を混合して混合溶液を調製する工程と、  
上記混合溶液をゲル化する工程と、  
上記ゲル化物を凍結乾燥する工程と、  
乾燥されたゲル化物を焼結する工程とを有するシリカガラスの製造方法。

【請求項2】上記原材料が、ホウ素含有水溶液とシリカ微粒子とを含む請求項1に記載のシリカガラスの製造方法。

【請求項3】 $B_2O_3$ を含有するシリカガラスを製造する請求項2に記載のシリカガラスの製造方法。

【請求項4】上記混合溶液をゲル化する工程において、酸成分を添加してゲル化する請求項1に記載のシリカガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリカガラスの製造方法に関し、特に、PANDAファイバの応力付与部に用いることができる高濃度に $B_2O_3$ を含有するシリカガラスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】データ通信の大容量化が進められている中で、光ファイバを用いた光通信技術は益々脚光を浴びてきている。将来的なデータ大容量化と遠距離通信を考慮すると、光通信の品質を飛躍的に向上させる必要があり、その1つとしてコヒーレント光通信技術が注目を集めている。

【0003】コヒーレント光通信技術は、周波数と位相が安定な光を搬送波として用いるが、光の受信端では、光ファイバから放射された光の偏波状態が安定に保たれていなければならない。このため、光ファイバとして、偏波保持ファイバが用いられる。

【0004】偏波保持ファイバは、大きく分けて、楕円など、コアに非対称性を持たせて複屈折性を増大させたファイバと、PANDAファイバなど、熱膨張係数の差を利用してコアに非対称な応力を与え、複屈折性を増大させたファイバとに分類される。中でも、伝送特性やクロストークなどの特性においてPANDAファイバが最も優れている。

【0005】図2は、上記PANDAファイバの断面図である。PANDAファイバ1は、ゲルマニウムを含有するシリカガラスなどの高屈折率材料よりなるコア10と、コア10より屈折率が低いシリカガラスなどの材料よりなり、コア10の外周を被覆しているクラッド11とを有する通常の光ファイバ構造において、クラッド11中におけるコア10の両側に、 $B_2O_3$ を含有するシリカガラスなどのクラッド11よりも熱膨張係数が数倍大きい材料からなる応力付与部12が設けられている。上記のクラッド11と応力付与部12との熱膨張係数の差に

より、コア10に非対象な応力が与えられている。

【0006】上記の応力付与部12を構成する材料の1つである $B_2O_3$ を含有するシリカガラスは、例えば、光ファイバ母材の製造方法と同じMCVD (modified chemical vapor deposition) 法やVAD (vapor-phase axial deposition) 法で製造されている。しかしながら、上記のMCVD法やVAD法は複雑であり、原料も高価であり、高濃度に $B_2O_3$ を含有したシリカガラスを安価に製造することは困難となっている。

【0007】 $B_2O_3$ を含有したシリカガラスを安価に製造する方法として、ゾルーゲル法を利用した製造方法が提案されている。しかし、一般には液体原料から出発するゾルーゲル法では、大型のバルクガラスを作製することは難しいことから、より簡便な方法として、コロイド状原料から出発するコロイダルゾルーゲル法がRabinovichらにより提案されている (J. Am. Ceram. Soc. 誌、66巻、683～699ページ参照)。この方法により、3～5重量%の $B_2O_3$ を含有するシリカガラスが作製されたことが報告されている。

【0008】上記のコロイダルゾルーゲル法による $B_2O_3$ を含有するシリカガラスの製造方法を図3を参照して説明する。まず、第1ステップST1において、例えばホウ素成分含有水溶液とシリカ微粒子などの原材料を混合し、シリカ微粒子分散ホウ酸水溶液（ゾル溶液）を調製する。次に、第2ステップST2において、ゾル溶液中に濃塩酸を滴下してpHを1.5に調整し、よく攪拌した後に型に入れ、約5時間放置してゲル化させる。

【0009】次に、第3ステップST3において、得られた湿潤ゲルを加熱乾燥する。次に、第4ステップST4において、得られた乾燥ゲル体を例えば約1250℃で焼結し、 $B_2O_3$ を含有するシリカガラスとする。

【0010】上記の方法は、ホウ酸のような安価な原料を使用し、コロイダルゾルーゲル法でゲル体を作製するので、 $B_2O_3$ を含有するシリカガラスを安価に製造することができる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のコロイダルゾルーゲル法により、PANDAファイバの応力付与部に適した高濃度に $B_2O_3$ を含有したシリカガラスを作製しようとする、ゲル体の加熱乾燥時に、ホウ酸と見られるホウ素成分含有物質がゲル体の表面に析出し、含有される $B_2O_3$ の濃度が不均一となってしまう、さらにこれを焼結しても、亀裂がない透明ガラスとして製造することができないという問題が露頭した。

【0012】本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであり、従って本発明の目的は、高濃度かつ均一に $B_2O_3$ を含有したシリカガラスなどの製造方法において、透明で亀裂のないシリカガラスを安価に製造することが可能であるシリカガラスの製造方法を提供することである。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明のシリカガラスの製造方法は、原材料を混合して混合溶液を調製する工程と、上記混合溶液をゲル化する工程と、上記ゲル化物を凍結乾燥する工程と、乾燥されたゲル化物を焼結する工程とを有する。

【0014】上記本発明のシリカガラスの製造方法は、好適には、上記原材料が、ホウ素含有水溶液とシリカ微粒子とを含む。また、好適には、 $B_2O_3$ を含有するシリカガラスを製造する。また、好適には、上記混合溶液をゲル化する工程において、酸成分を添加してゲル化する。

【0015】上記本発明のシリカガラスの製造方法は、ホウ素含有水溶液とシリカ微粒子などを含む原材料を混合して、シリカ微粒子を分散したホウ素成分含有水溶液である混合溶液を調製し、この混合溶液に酸成分を添加するなどを行ってゲル化する。次に、得られたゲル化物を凍結乾燥する。ここで、凍結乾燥とは、液体窒素温度などでゲル体の水分を凍結させ、真空などの減圧下で水を気化させて除去することである。次に、乾燥されたゲル化物を焼結する。以上で、 $B_2O_3$ を含有するシリカガラスなどのシリカガラスを製造する。

【0016】コロイダルゾルゲル法によりシリカガラスを製造するときに、通常加熱乾燥を行った場合には、水分が蒸発するときにホウ素成分がゲル体の表面に移動し、表面に過剰に析出することになるが、凍結乾燥を行った場合には、水がゲル体全体から蒸発するのでホウ素成分が均一に残ることによって考えられる。

【0017】従って、本発明のシリカガラスの製造方法によれば、高濃度かつ均一に $B_2O_3$ を含有したシリカガラスなどを製造するときに、透明で亀裂のないシリカガラスを安価に製造することが可能である。

【0018】上記において、ホウ素成分含有水溶液は、ホウ酸などのホウ素含有化合物を水に溶解して得られる。また、シリカ微粒子としては、平均粒径 $20\mu m$ 以下のシリカ粉末が適しており、平均粒径 $1\mu m$ 以下のフュムドシリカがさらに適している。

【0019】ゲル化に用いられる酸成分としては、塩酸、硝酸、硫酸などを用いることが可能である。酢酸などの有機酸も有効である。

【0020】本発明方法により、あらゆる組成の $B_2O_3-SiO_2$ ガラスを製造できるが、特に、 $B_2O_3$ の濃度が10重量%以上の高濃度であるシリカガラスを製造するとき大きな効果を発揮する。

【0021】また、ゲル形成時の $SiO_2$ の水に対する濃度は、 $SiO_2$ 濃度が低い場合には、乾燥ゲルに小さな亀裂が発生しやすく、 $SiO_2$ 濃度が高い場合にはホウ素含有成分の析出が起こりやすいので、 $SiO_2$ の水に対する濃度としては、20～35重量%程度が適当である。ただし、これは使用するシリカ粉末の平均粒径に依存し、粒径が大きければ $SiO_2$ 濃度は高くなり、粒径が小さいと $SiO_2$ 濃度

は低くなる。

## 【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を用いて詳しく説明する。

## 【0023】第1実施形態

本実施形態に係るコロイダルゾルゲル法による $B_2O_3$ を含有するシリカガラスの製造方法を図1を参照して説明する。

【0024】まず、第1ステップST1において、例えばホウ素成分含有水溶液とシリカ微粒子などの原材料を混合し、シリカ微粒子分散ホウ酸水溶液（ゾル溶液）を調製する。上記において、ホウ素成分含有水溶液は、ホウ酸などのホウ素含有化合物を水に溶解して得られる。また、シリカ微粒子としては、平均粒径 $20\mu m$ 以下のシリカ粉末が適しており、平均粒径 $1\mu m$ 以下のフュムドシリカがさらに適している。上記のシリカ微粒子分散ホウ酸水溶液における $SiO_2$ の水に対する濃度は、例えば30重量%とする。

【0025】次に、第2ステップST2において、シリカ微粒子分散ホウ酸水溶液（ゾル溶液）中に酸成分を滴下して、pHを1.5に調整し、よく攪拌した後に型に入れ、約5時間放置してゲル化させる。上記の酸成分としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、あるいは酢酸などの有機酸などを用いることができる。

【0026】次に、第3ステップST3において、得られた湿潤ゲルを凍結乾燥する。ここで、凍結乾燥とは、液体窒素温度などでゲル体の水分を凍結させ、真空などの減圧下で水を気化させて除去することである。

【0027】次に、第4ステップST4において、得られた乾燥ゲル体を例えば約 $1250^\circ C$ で焼結し、 $B_2O_3$ を含有するシリカガラスとする。

【0028】上記のコロイダルゾルゲル法によるシリカガラスの製造方法において、シリカ微粒子分散ホウ酸水溶液から得られたゲル体を凍結乾燥を行ったときに、水がゲル体全体から蒸発するのでホウ素成分が均一に残ると考えられる。

【0029】従って、本実施形態のシリカガラスの製造方法によれば、高濃度かつ均一に $B_2O_3$ を含有したシリカガラスなどを製造するときに、透明で亀裂のないシリカガラスを安価に製造することが可能である。

【0030】本実施形態のシリカガラスの製造方法によれば、あらゆる組成の $B_2O_3-SiO_2$ ガラスを製造できるが、特に、 $B_2O_3$ の濃度が10重量%以上の高濃度であるシリカガラスを製造するとき大きな効果を発揮する。

【0031】ゲル形成時の $SiO_2$ の水に対する濃度は、 $SiO_2$ 濃度が低い場合には、乾燥ゲルに小さな亀裂が発生しやすく、 $SiO_2$ 濃度が高い場合にはホウ素含有成分の析出が起こりやすいので、 $SiO_2$ の水に対する濃度としては、20～35重量%程度が適当である。ただし、これは使用するシリカ粉末の平均粒径に依存し、粒径が大きけれ

ば $\text{SiO}_2$ 濃度は高くなり、粒径が小さいと $\text{SiO}_2$ 濃度は低くなる。

#### 【0032】実施例1の作製

70℃において、ホウ酸18.87gを純水130mlに溶解し、このホウ酸水溶液に、 $\text{SiO}_2$ の水に対する濃度が28.6重量%になるようにシリカ微粉末（日本アエロジル株式会社、OX-50、平均粒径0.04 $\mu\text{m}$ ）52gを添加して、シリカ微粒子分散ホウ酸水溶液（ゾル溶液）を調製した。次に、上記ゾル溶液中に濃塩酸を滴下しpHを1.5とし、よく攪拌した後に型に入れ、約5時間放置してゲル化させた。得られた湿潤ゲルを液体窒素で外部から冷却し、凍結させ、凍結乾燥器で3日間凍結乾燥させた。得られた乾燥ゲル体は、外径約4cm、長さ13cmの円柱状で、表面が均一であった。この乾燥ゲルを約1250℃で焼結し、約17重量%の $\text{B}_2\text{O}_3$ を含有する透明シリカガラスを作製した。

#### 【0033】比較例1の作製

実施例1と同様に作製した湿潤ゲルを、大気中で昇温し、110℃に保持して加熱乾燥した。得られた乾燥ゲルは、表面が崩れており、表面にホウ酸と見られる結晶

が析出していた。この析出は乾燥過程でゲル中のホウ酸成分含有水溶液がゲル表面に移動し、そこで優先的に蒸発するために起こったものと推察される。このようにゲル表面にホウ酸成分が析出した乾燥ゲルからは、均一な組成の $\text{B}_2\text{O}_3$ を含有する透明シリカガラスを作製することはできなかった。

#### 【0034】実施例2～7の作製

ゾル溶液調製温度および $\text{SiO}_2$ の水に対する濃度を変えて、実施例1と同様に乾燥ゲルを作製した。その作製条件と結果を表1に示す。実施例2～7のいずれの実施例からも、乾燥ゲルが得られた。 $\text{SiO}_2$ 濃度が低い場合には、乾燥ゲルに小さな亀裂が発生し、 $\text{SiO}_2$ 濃度が高い場合には、わずかにホウ素成分の析出が観察されたが、いずれも比較例1よりも改善された均一な組成の $\text{B}_2\text{O}_3$ を含有する透明シリカガラスを作製することができた。上記の実施例から、ゲル形成時の $\text{SiO}_2$ の水に対する濃度としては、30重量%前後が適当であることがわかった。

#### 【0035】

【表1】

	ゾル溶液調製 温度(℃)	$\text{SiO}_2$ の水に対する 濃度(重量%)	ホウ素含有成分 の析出の有無	亀裂の有無
実施例2	40	13.8	無し	少し有り
実施例3	42	16.7	無し	少し有り
実施例4	50	21.1	無し	少し有り
実施例5	62	28.6	無し	無し
実施例6	75	33.3	少し有り	無し
実施例7	82	40.0	少し有り	無し

#### 【0036】実施例8の作製

70℃において、ホウ酸12.58gを純水100mlに溶解し、このホウ酸水溶液に $\text{SiO}_2$ の水に対する濃度が34.2重量%になるようにシリカ微粉末（日本アエロジル株式会社、OX-50、平均粒径0.04 $\mu\text{m}$ ）52gを添加して、シリカ微粒子分散ホウ酸水溶液（ゾル溶液）を作製した。次に、上記ゾル溶液中に濃塩酸を滴下しpHを1.5とし、よく攪拌した後に型に入れ、約5時間放置してゲル化させた。得られた湿潤ゲルを液体窒素で外部から冷却し、凍結させ、凍結乾燥器で凍結乾燥させた。得られた乾燥ゲル体を焼結し、約11重量%の $\text{B}_2\text{O}_3$ を含有する透明シリカガラスを作製した。

#### 【0037】実施例9の作製

70℃において、ホウ酸25.16gを純水180mlに溶解し、このホウ酸水溶液に $\text{SiO}_2$ の水に対する濃度が22.4重量%になるようにシリカ微粉末（日本アエロジル株式会社、OX-50、平均粒径0.04 $\mu\text{m}$ ）52gを添加して、シリカ微粒子分散ホウ酸水溶液（ゾル溶液）を作製した。次に、上記ゾル溶液中に濃塩酸を滴下しpHを1.5とし、よく攪拌した後に型に入れ、約5時間放置してゲル化させた。得られた湿潤ゲルを液体

窒素で外部から冷却し、凍結させ、凍結乾燥器で凍結乾燥させた。得られた乾燥ゲル体を焼結し、約21重量%の $\text{B}_2\text{O}_3$ を含有する透明シリカガラスを作製した。

【0038】上記のように、約11重量%、約17重量%および約21重量%の濃度で $\text{B}_2\text{O}_3$ を含有するシリカガラスを作製することができた。このように、本実施形態のシリカガラスの製造方法によれば、あらゆる組成の $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ ガラスを製造できるが、特に、 $\text{B}_2\text{O}_3$ の濃度が10重量%以上の高濃度であるシリカガラスを製造するとき大きな効果を発揮する。

【0039】上記の $\text{B}_2\text{O}_3$ を高濃度に含有する透明シリカガラスは、例えばPANDAファイバの応力付与部として用いることができる。図2は、上記PANDAファイバの断面図である。PANDAファイバ1は、ゲルマニウムを含有するシリカガラスなどの高屈折率材料よりなるコア10と、コア10より屈折率が低いシリカガラスなどの材料よりなり、コア10の外周を被覆しているクラッド11とを有する通常の光ファイバ構造において、クラッド11中におけるコア10の両側に、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を含有するシリカガラスなどのクラッド11よりも熱膨張係数が数倍大きい材料からなる応力付与部12が設けられて

おり、クラッド11と応力付与部12との熱膨張係数の差により、コア10に非対象な応力が与えられている。このクラッド11よりも熱膨張係数が数倍大きい材料として、上記の $B_2O_3$ を高濃度に含有する透明シリカガラスが好適である。

【0040】本発明は、上記の実施の形態に限定されない。例えば、 $B_2O_3$ を含有するシリカガラスを製造するのには限定されず、その他の組成のシリカガラスを製造することが可能である。ホウ素含有水溶液としては、ホウ酸以外のホウ素化合物の水溶液を用いることも可能である。その他、本発明の要旨を変更しない範囲で種々の変更をすることができる。

【0041】

【発明の効果】本発明のシリカガラスの製造方法によれば、ホウ素含有水溶液とシリカ微粒子などを含む原材料を混合して、シリカ微粒子を分散したホウ素成分含有水

溶液をゲル化し、これを凍結乾燥して水分を除去した後、焼結することで、高濃度かつ均一に $B_2O_3$ などを含有し、さらに、透明で亀裂のないシリカガラスを安価に製造することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に係るシリカガラスの製造方法を示すフローチャートである。

【図2】図2は、PANDAファイバの断面図である。

【図3】図3は、従来例に係るシリカガラスの製造方法を示すフローチャートである。

【符号の説明】

1…PANDAファイバ

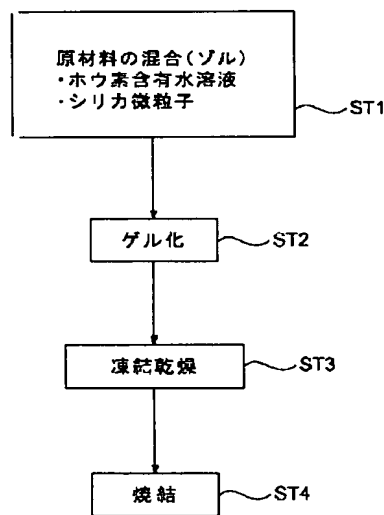
10…コア

11…クラッド

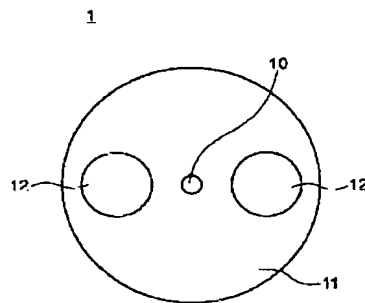
12…応力付与部

ST1～ST4…ステップ

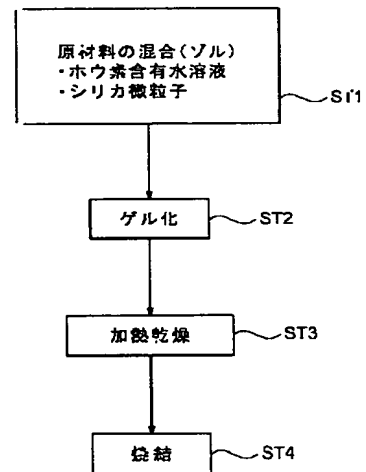
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

G02B 6/00

識別記号

356

F I

G02B 6/00

(参考)

356A

(72)発明者 河野 光美

大分県大分市大字旦野原700番地 大分大学工学部応用化学課内

(72)発明者 新井 保彦

大分県大分市大字旦野原700番地 大分大学工学部応用化学課内

(72)発明者 吉田 和昭

大分県大分市大字旦野原700番地 大分大学工学部応用化学課内

F ターム(参考) 4G014 AH02 AH04 AH06

4G062 AA06 AA07 CC05 DA07 DB01  
DC04 DD01 DE01 DF01 EA01  
EA10 EB01 EC01 ED01 EE01  
EF01 EG01 FA01 FA10 FB01  
FC01 FD01 FE01 FF01 FG01  
FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01  
GA10 GB01 GC01 GD01 GE01  
HH01 HH03 HH05 HH07 HH09  
HH11 HH13 HH15 HH17 HH20  
JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10  
KK01 KK03 KK05 KK07 KK10  
LA07 NN01 NN33 NN34